# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

10-186696

(43)Date of publication of application: 14.07.1998

(51)Int.CI.

G03G 5/06

G03G 5/147

G03G 5/147

(21)Application number: 08-354615

(71)Applicant: CANON INC

(22)Date of filing:

20.12.1996

(72)Inventor: TSUJI HARUYUKI

MORIKAWA YOSUKE

**ASANO KUMIKO** 

(54) ELECTROPHOTOGRAPHIC PHOTORECEPTOR, PROCESS CARTRIDGE HAVING THAT ELECTROPHOTOGRAPHIC PHOTORECEPTOR AND ELECTROPHOTOGRAPHIC DEVICE (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an electrophotographic photoreceptor which has high durability and no accumulation of residual potential in repeated electrophotographic processes and which can maintain high image quality without causing bleeding in an image or image defects such as fog and ghost.

SOLUTION: This electrophotographic photoreceptor has at least a photosensitive layer and a surface protective layer in this order on a conductive supporting body, and the photosensitive layer contains oxytitanium phthalocyanine as a charge producing material having the following characteristics. The CuKa specific X-ray diffraction pattern of the oxytitanium phthalocyanine shows strong peals at 9.5°, 24.1° and 27.3° diffraction angle  $(20\pm0.2^\circ)$  or strong peaks at 9.3°, 10.6°, 13.2°, 15.1°, 15.7°, 16.1°, 20.8°, 23.3°, 26.3° and 27.1° diffraction angle  $(20\pm0.2^\circ)$ .

#### **LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

22.06.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office



(19)日本国特許庁(JP)

# (12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-186696

(43)公開日 平成10年(1998) 7月14日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>		識別記号	FΙ			
G 0 3 G	5/06	370	G 0 3 G	5/06	370	
	5/147	502		5/147	502	
		5 0 4			504	

### - 審査請求 未請求 請求項の数11 FD (全 9 頁)

(21)出願番号	特願平8-354615	(71)出願人 000001007
		キヤノン株式会社
(22)出顧日	平成8年(1996)12月20日	東京都大田区下丸子3丁目30番2号
		(72)発明者 辻 晴之
		東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ
		ノン株式会社内
		(72)発明者 森川 陽介
		東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ
		ノン株式会社内
		(72)発明者 浅野 久美子
		東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ
		ノン株式会社内
		(74)代理人 弁理士 狩野 有

# (54) 【発明の名称】 電子写真感光体、該電子写真感光体を有するプロセスカートリッジ及び電子写真装置

### (57)【要約】

【課題】高耐久で、かつ繰り返し電子写真プロセスにおいて残留電位の蓄積がなく、画像のにじみやボケ、ゴースト等の画像欠陥の生じない高品位の画質を保つことのできる電子写真感光体を提供することである。

【解決手段】導電性支持体上に少なくとも感光層及び表面保護層をこの順に有する電子写真感光体において、該感光層が電荷発生物質として $CuK\alpha$ 特性X線回折における回折角( $2\theta\pm0$ .  $2^\circ$ )が9.  $5^\circ$ 、24.  $1^\circ$ 及び27.  $3^\circ$ に強いピークを有するオキシチタニウムフタロシアニンまたは $CuK\alpha$ 特性X線回折における回折角( $2\theta\pm0$ .  $2^\circ$ )が9.  $3^\circ$ 、10.  $6^\circ$ 、13.  $2^\circ$ 、15.  $1^\circ$ 、15.  $7^\circ$ 、16.  $1^\circ$ 、20.  $8^\circ$ 、23.  $3^\circ$ 、26.  $3^\circ$  及び27.  $1^\circ$  に強いピークを有するオキシチタニウムフタロシアニンを含有することを特徴とする電子写真感光体。

#### 【特許請求の範囲】

【請求項1】 導電性支持体上に少なくとも感光層及び 表面保護層をこの順に有する電子写真感光体において、 該感光層が電荷発生物質としてCuKa特性X線回折に おける回折角 (2 $\theta$  ± 0.2°) が 9.5°、24.1 。 及び27.3。に強いピークを有するオキシチタニウ ムフタロシアニンを含有することを特徴とする電子写真 感光体.

【請求項2】 導電性支持体上に少なくとも感光層及び 表面保護層をこの順に有する電子写真感光体において、 該感光層が電荷発生物質としてCuKa特性X線回折に おける回折角 (2 θ ± 0. 2°) が 9. 3°、10. 6 ° 、 1 3. 2° 、 1 5. 1° 、 1 5. 7° 、 1 6. 1 、20.8°、23.3°、26.3°及び27.1 。 に強いピークを有するオキシチタニウムフタロシアニ ンを含有することを特徴とする電子写真感光体。

【請求項3】 前記表面保護層が熱または光で硬化させ た樹脂を主成分とする請求項1または2記載の電子写真 感光体。

【請求項4】 前記表面保護層にフッ素原子含有樹脂粒 20 れている。 子が含有されている請求項1または2記載の電子写真感 光体。

【請求項5】 前記表面保護層に導電性粒子が含有され ている請求項1または2記載の電子写真感光体。

【請求項6】 前記導電性粒子が金属酸化物粒子である 請求項5記載の電子写真感光体。

【請求項7】 前記金属酸化物粒子が撥水処理されてい る請求項6記載の電子写真感光体。

【請求項8】 請求項1記載の電子写真感光体、及び帯 選ばれる少なくとも一つの手段を一体に支持し、電子写 真装置本体に着脱自在であることを特徴とするプロセス カートリッジ。

【請求項9】 請求項2記載の電子写真感光体、及び帯 電手段、現像手段及びクリーニング手段からなる群より 選ばれる少なくとも一つの手段を一体に支持し、電子写 真装置本体に着脱自在であることを特徴とするプロセス カートリッジ。

【請求項10】 請求項1記載の電子写真感光体、帯電 手段、像露光手段、現像手段及び転写手段を有すること 40 えば特開昭62-295066号公報には結着樹脂中に を特徴とする電子写真装置。

【請求項11】 請求項2記載の電子写真感光体、帯電 手段、像露光手段、現像手段及び転写手段を有すること を特徴とする電子写真装置。

#### 【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】本発明は電子写真感光体並び に該電子写真感光体を備えたプロセスカートリッジ及び 電子写真装置に関する。

[0002]

【従来の技術】電子写真感光体には、当然ながら、適用 される電子写真プロセスに応じた所要の感度、電気特性 及び光学特性を有することが要求される。特に繰り返し 使用される感光体にあっては、感光体の表面には帯電、 画像露光、トナー現像、紙への転写及びクリーニング等 の電気的、機械的外力が直接加えられるために、それら に対する耐久性が要求される。具体的には、転写やクリ ーニング等の際の感光体表面の摺擦によって生じる表面 の摩耗や傷、帯電時に発生するオゾンや帯電生成物によ 10 る感光体及び電位特性の劣化等に対する耐久性が要求さ れる。更に、トナー現像とクリーニングの繰り返しによ る感光体表面へのトナー付着という問題もあり、良好な クリーニング性も要求されている。

【0003】上記のような感光体に要求される特性を満 足するために、感光層上に樹脂を主成分とする表面保護 層を設ける試みがなされている。例えば、特開昭56-42863号公報及び特開昭53-103741号公報 等には、硬化型樹脂を主成分とする表面保護層を設ける ことにより、硬度や耐摩耗性を向上させることが提案さ

【0004】また、より優れた画像を得るためには、感 光体の表面保護層には高い硬度及び優れた耐摩耗性等の 特性だけでなく、表面保護層自体の抵抗が適当であるこ とが要求される。抵抗が低すぎる場合には、静電潜像が 表面保護層中を面方向に流れてしまい、画像のにじみや ボケ等の問題が発生してしまう。しかしながら、表面保 護層の抵抗が高すぎる場合、帯電-露光といった電子写 真プロセスを繰り返すことにより、表面保護層に電荷が 蓄積されていく、いわゆる残留電位の増加が起こり、感 電手段、現像手段及びクリーニング手段からなる群より 30 光体の繰り返し使用時に電位が安定しないために、画質 も不安定になる。この問題を解決するために、例えば特 開昭57-30843号公報には表面保護層に導電性微 粒子として金属酸化物を添加することによって層の抵抗 を制御することが提案されている。

> 【0005】また、金属酸化物表面の吸水性は高く、そ の吸水の度合により表面保護層の抵抗も変化してしまう ため、抵抗が環境に依存し、導電性微粒子として金属酸 化物を添加しただけでは、全環境下で適正な抵抗に抑え ることは困難であった。この問題を解決するために、例 撥水処理し分散性、耐湿性の向上した金属微粉末または 金属酸化物微粉末を分散した表面保護層を設けることに よって層の抵抗を制御することが提案されている。

> 【0006】電子写真感光体の光導電材料としてセレ ン、硫化カドミウム、酸化亜鉛等の無機光導電材料が従 来より用いられているが、特性が劣化し易い、取り扱い 上の制約が大きい等の欠点があった。

【0007】一方、ポリビニルカルバゾール、オキサジ アゾール、フタロシアニン等の有機光導電材料は無機光 50 導電材料に比べて無公害、髙生産性等の利点があった。

3

オキシチタニウムフタロシアニンは、特に長波長の光に対して高感度を有し、無金属フタロシアニンや銅フタロシアニン等と同様に多くの結晶形が知られている。例えば、特開昭59-49544号公報(USP4,444,861)、特開昭59-166959号公報、特開昭61-239248号公報(USP4,728,592)、特開昭62-67094号公報(USP4,664,997)、特開昭63-366号公報、特開昭63-116158号公報、特開昭63-198067号公報及び特開昭64-17066号公報に各結晶形の異なるオキシチタニウムフタロシアニンが報告されている。

【0008】しかしながら、オキシチタニウムフタロシアニンを光導電材料として用いた感光層の上に表面保護層を設けた電子写真感光体を用いた場合、次のような問題があった。即ち、連続プリント時の明部電位、残留電位の変化により引き起こされる現象である。例えば、現在プリンターでよく使用されている暗部電位部分を非現像部とし、明部電位を現像部とする現像プロセス(反転現像系)で使用した場合に、前プリント時に光が当たったところに履歴が残り、次プリント時に光が当たったところに履歴が残り、次プリント時に光が当たったところに履歴が残り、次プリント時に光が当たったところに履歴が残り、次プリント時に光が当たったもころに履歴が残り、次プリント時に光が当たったところに履歴が残り、次プリント時に光が当たったもころに履歴が残り、次プリント時に光が当たった。

【0009】近年の更なる高画質化、高耐久化に伴い、 より優れた耐久性を有し、優れた画像を安定して提供で きる電子写真感光体が検討されている。

### [0010]

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、高耐久で、かつ繰り返し電子写真プロセスにおいて残留電位の蓄積がなく、画像のにじみやボケ、ゴースト等の画像欠陥の生じない高品位の画質を保つことのできる電子写真感光体を提供すること、更に、本発明の目的は該電子写真感光体を適用したプロセスカートリッジ並びに電子写真装置を提供することである。

### [0011]

【課題を解決するための手段】本発明は、導電性支持体上に少なくとも感光層及び表面保護層をこの順に有する電子写真感光体において、該感光層が電荷発生物質として $CuK\alpha$ 特性X線回折における回折角( $2\theta\pm0$ . 2°)が 9. 5°、24. 1°及び 27. 3°に強いピークを有するオキシチタニウムフタロシアニンを含有することを特徴とする電子写真感光体から構成される。

【0012】また、本発明は、導電性支持体上に少なくとも感光層及び表面保護層をこの順に有する電子写真感光体において、該感光層が電荷発生物質として $CuK\alpha$ 特性X線回折における回折角( $2\theta\pm0$ .  $2^\circ$ )が9.  $3^\circ$ 、10.  $6^\circ$ 、13.  $2^\circ$ 、15.  $1^\circ$ 、15.  $7^\circ$ 、16.  $1^\circ$ 、20.  $8^\circ$ 、23.  $3^\circ$ 、26.  $3^\circ$ 及び27.  $1^\circ$ に強いピークを有するオキシチタニウムフタロシアニンを含有することを特徴とする電子写真感

4

光体から構成される。

#### [0013]

【発明の実施の形態】本発明において用いる導電性支持体は導電性を有するものであれば、何れのものでもよく、例えばアルミニウム、クロム、ニッケル、ステンレス、銅及び亜鉛等の金属や合金、アルミニウムや銅等の金属箔をプラスチックフィルムにラミネートしたもの、アルミニウム、酸化インジウム及び酸化スズ等をプラスチックフィルムに蒸着したもの、あるいは、導電性物質を単独または適当な結着樹脂と共に塗布して導電層を設けた金属、プラスチックフィルム及び紙等が挙げられる。

【0014】この導電層に用いられる導電性物質としては、アルミニウム、銅、ニッケル及び銀等の金属粉体、金属箔及び金属繊維、酸化アンチモン、酸化インジウム及び酸化スズ等の導電性金属酸化物、ポリピロール、ポリアニリン及び高分子電解質等の高分子導電材料、カーボンブラック、グラファイト粉体及び有機もしくは無機の電解質またはこれらの導電性物質で表面を被覆した導電性粉体等が挙げられる。

【0015】導電性支持体の形状としては、ドラム状、シート状及びベルト状等が挙げられるが、適用される電子写真装置に最も適した任意の形状であることが好ましい。

【0016】導電性支持体と感光層との間に下引き層を設けてもよい。下引き層は、感光層との界面での電荷注入制御をするバリヤー層や接着層として機能する。下引き層は主に結着樹脂からなるが、前記金属や合金、またはそれらの酸化物、塩類及び界面活性剤を含んでもよい。

【0017】下引き層を形成する結着樹脂としては、ポリエステル、ポリウレタン、ポリアクリレート、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリブタジエン、ポリカーボネート、ポリアミド、ポリプロピレン、ポリイミド、フェノール樹脂、アクリル樹脂、シリコーン樹脂、エポキシ樹脂、ユリア樹脂、アリル樹脂、アルキド樹脂、ポリアミドイミド、ポリサルホン、ポリアリルエーテル、ポリアセタール及びブチラール樹脂等が挙げられる。下引き層の膜厚は、好ましくは0.05~7μm、より好ましくは0.1~2μmである。

【0018】本発明の電子写真感光体の感光層の構成は、電荷発生物質と電荷輸送物質を同一の層に含有する単層型、あるいは電荷輸送物質を含有する電荷輸送層と電荷発生物質を含有する電荷発生層に機能分離された積層型のいずれでもよい。

【0019】以下、積層型の感光層について説明する。 積層型の感光層の構成としては、電荷発生層上に電荷輸 送層を積層するものと、電荷輸送層上に電荷発生層を積 層するものがある。

【0020】本発明における電荷発生層は、電荷発生物

質を蒸着、スパッター等の方法で成膜した均一な層として形成される、あるいは電荷発生物質を結着樹脂に分散した分散液を塗布乾燥することにより形成される。

【0021】電荷発生物質としては、例えば特開平3-21746号公報に記載されるような、 $CuK\alpha$ 特性 X線回折における回折角( $2\theta\pm0.2^\circ$ )が $9.5^\circ$ 、 $24.1^\circ$  及び $27.3^\circ$  に強いピークを有するオキシチタニウムフタロシアニン(図1)または、例えば特開昭62-67094号公報に記載されるような、 $CuK\alpha$ 特性 X線回折における回折角( $2\theta\pm0.2^\circ$ )が $9.3^\circ$ 、 $10.6^\circ$ 、 $13.2^\circ$ 、 $15.1^\circ$ 、 $15.7^\circ$ 、 $16.1^\circ$ 、 $20.8^\circ$ 、 $23.3^\circ$ 、 $26.3^\circ$  及び $27.1^\circ$  に強いピークを有するオキシチタニウムフタロシアニン(図 2)を用いる。

【0022】結着樹脂としては、従来用いられる電荷発生層用の樹脂を用いることができ、例えば、ポリビニルブチラール、ポリビニルホルマール等のポリビニルアセタール樹脂、ポリスチレン、アクリル樹脂、セルロースエステル、セルロースエーテル、ポリエステル、ポリカーボネート、フェノキシ樹脂、ウレタン樹脂及びエポキシ樹脂等が挙げられる。

【0023】また、電荷発生層には、例えば2,4,7ートリニトロフルオレノン、テトラシアノキノジメタン等の電子受容性物質、カルバゾール、インドール、イミダゾール、オキサゾール、ピラゾリン、チアジアゾール等の複素環化合物、アニリン誘導体、ヒドラゾン化合物、芳香族アミン誘導体、スチルベン誘導体あるいはこれらの化合物からなる基を主鎖もしくは側鎖に有する重合体等の電子供与性物質が添加されていてもよい。電荷発生層の膜厚は10μm以下であることが好ましく、特には0.05~2μmであることが好ましい。

【0024】本発明における電荷輸送層は、電荷輸送物 質を成膜性を有する樹脂に適当な溶剤を用いて溶解した **塗工液を塗布、乾燥することによって形成される。電荷** 輸送物質としては、例えばカルバゾール、インドール、 イミダゾール、チアゾール、オキサジアゾール、ピラゾ ール、ピラゾリン等の複素環を有する化合物、フェニル アミン、ジフェニルアミン、トリフェニルアミン等のア ニリン誘導体、ヒドラゾン誘導体、スチルベン誘導体及 びこれらの化合物からなる基を主鎖あるいは側鎖に有す る重合体等の電子供与性物質が挙げられる。結着樹脂と しては、従来用いられる電荷輸送層用の樹脂を用いるこ とができ、例えば、ポリカーボネート、ポリエステル、 ポリアリレート、アクリル樹脂、スチレン樹脂及びシリ コーン樹脂等の熱可塑性樹脂や硬化性の樹脂が挙げられ る。電荷輸送層の膜厚は5~40μmが好ましく、特に は $10\sim30\mu$  mが好ましい。

【0025】次に、単層型の電子写真感光体における感 光層について説明する。単層型感光層は、電荷発生物質 6

及び電荷輸送物質を前記樹脂に溶解、分散した液を塗布、乾燥することによって形成される。単層型感光層の膜厚は $5\sim40\,\mu\,\mathrm{m}$ 、特には $10\sim30\,\mu\,\mathrm{m}$ が好ましい。

【0026】本発明の電子写真感光体における表面保護 層は、熱または光で硬化させることにより得られる樹脂 を主成分とする。樹脂としては、例えばポリビニルアセ タール、ポリスチレン、アクリル樹脂、セルロースエス テル、セルロースエーテル、ポリエステル、ボリカーボ ネート、フェノキシ樹脂、ウレタン樹脂、エポキシ樹 脂、ポリアリレート、スチレン樹脂及びシリコーン樹脂 等の熱可塑性樹脂や硬化性の樹脂が挙げられる。より高 い硬度及び優れた耐摩耗性を得るためには、光でモノマ - またはオリゴマーを硬化させることが好ましく、ま た、更にモノマーやオリゴマーとしてはアクリロイル基 やメタクリロイル基を有するものが好ましい。モノマー またはオリゴマーを硬化させる際には光開始剤を用いて もよい。光開始剤の添加量はモノマーまたはオリゴマー の全重量に対し、0.1~150重量%が好ましく、特 には0.5~100重量%であることが好ましい。

【0027】本発明の電子写真感光体の表面保護層は、表面保護層の抵抗を調節するという観点から、金属酸化物粒子等の導電性粒子を分散含有することが好ましい。導電性金属酸化物としては、酸化亜鉛、酸化チタン、酸化スズ、酸化アンチモン、酸化インジウム、酸化ビスズ、酸化アンチモン、酸化スズ、アンチモンをドープした酸化スズ、アンチモンをドープした酸化スズ、アンチモンをがっプした酸化スズ及び酸化ジルコニウム等の粒子が挙げられる。これらの金属酸化物は一種類もしくは二種類以上を混合して明いる。二種類以上を混合した場合にはは固溶体または融着の形をとってもよい。金属酸化物粒子の含有量は表面保護層の全重量に対し、5~90重量%が好ましい。5重量%未満では表面保護層としての抵抗値が高くなりすぎることがあり、90重量%より多いをピンホールの原因となることがある。

【0028】また、導電性金属酸化物の吸水性を下げ表面保護層の抵抗の環境変動を抑えるという観点から、金属酸化物表面を撥水処理することが好ましい。撥水処理に用いられる処理剤としてはチタネート系カップリング剤、フッ素含有シランカップリング剤、フッ素変性シリコーンオイル、フッ素系界面活性剤及びアセトアルコキシアルミニウムジイソプロピレート等の化合物が挙げられる。

【0029】表面保護層に導電性粒子を分散する場合、 分散粒子による入射光の散乱を防ぐためには、粒子系が 入射光の波長よりも小さいことが好ましく、一般には数 平均粒径で0.3μm以下が好ましい。

【0030】また、残留トナーを除去するためのクリーニングプロセスの中で、最も一般的なブレードクリーニング方式はブレード反転の問題が常につきまとう。これ

は感光体表面とブレードの間の摩擦力が非常に高いため 生じる問題であり、ある閾値を越えた時にブレード反転 が生じる。そこで、本発明における表面保護層におい て、感光体表面の摩擦力を下げるために表面保護層にフ ッ素原子含有樹脂微粒子のような潤滑剤を含有させるこ とが好ましい。

【0031】かかるフッ素原子含有樹脂としては、ポリテトラフルオロエチレン、ポリクロロトリフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、ポリジクロロジフルオロエチレン、テトラフルオロエチレンーパーフルオロエチレンキルビニルエーテル共重合体、テトラフルオロエチレンーなサフルオロプロピレン共重合体、テトラフルオロエチレンーエチレン中エチレンサ重合体及びテチラフルオロエチレンーペキサフルオロプロピレンーパーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体からなる群から選ばれた一種類または二種類以上から構成されている樹脂が挙げられる。市販のフッ素原子含有樹脂微粒子をそのまま用いることも可能である。分子量は0.35~500万であることが好ましい。粒径は $0.05~2.0\mu$ mであることが好ましく、特には $0.05~2.0\mu$ mであることが好ましい。

【0032】また、本発明においては、分散性、接着性及び耐環境性等も更に向上させるため、表面保護層に各種カップリング剤や酸化防止剤を添加してもよい。

【0033】本発明における表面保護層の膜厚は0.1 $\sim 10 \mu$  mが好ましく、特には $5\sim 7 \mu$  mであることが 好ましい。

【0034】上記の各種層は、蒸着や塗布により形成することができる。特に塗布による方法は、薄膜から厚膜まで広い範囲で、しかも、様々な組成の膜の形成が可能であるので好ましい。塗布方法としては、浸漬コーティング法、スプレーコーティング法、ビームコーティング法、バーコーティング法、ブレードコーティング法及びローラコーティング法等が挙げられる。

【0035】また、本発明は前記本発明の電子写真感光体、及び帯電手段、現像手段及びクリーニング手段からなる群より選ばれる少なくとも一つの手段を一体に支持し、電子写真装置本体に着脱自在であることを特徴とするプロセスカートリッジから構成される。

【0036】また、本発明は、前記本発明の電子写真感 光体、帯電手段、像露光手段、現像手段及び転写手段を 有することを特徴とする電子写真装置から構成される。

【0037】図3に本発明の電子写真感光体を有するプロセスカートリッジを有する電子写真装置の概略構成を示す。図において、1はドラム状の本発明の電子写真感光体であり、軸2を中心に矢印方向に所定の周速度で回転駆動される。感光体1は回転過程において、一次帯電手段3によりその周面に正または負の所定電位の均一帯電を受け、次いで、スリット露光やレーザービーム走査露光等の像露光手段(不図示)からの画像露光光4を受

ける。こうして感光体1の周面に静電潜像が順次形成されていく。

【0038】形成された静電潜像は、次いで現像手段5によりトナー現像され、現像されたトナー現像像は、不図示の給紙部から感光体1と転写手段6との間に感光体1の回転と同期取りされて給送された転写材7に、転写手段6により順次転写されていく。像転写を受けた、転写材7は感光体面から分離されて像定着手段8へずりとしてより複写物(コピー)として表置外へプリントアウトされる。像転写後の感光体1の定体では、クリーニング手段9によって転写残りトナーの除去を受けて清浄面化され、更に前露光手段(不図示)なの前露光光10により除電処理がされた後、繰り返回像形成に使用される。なお、一次帯電手段3が帯電中ラー等を用いた接触帯電手段である場合は、前露光は必ずしも必要ではない。

【0039】本発明においては、上述の感光体1、一次 帯電手段3、現像手段5及びクリーニング手段9等の構 成要素のうち、複数のものをプロセスカートリッジとし て一体に結合して構成し、このプロセスカートリッジを 複写機やレーザービームプリンター等の電子写真装置本 体に対して着脱可能に構成してもよい。例えば一次帯電 手段3、現像手段5及びクリーニング手段9の少なくと も1つを感光体1と共に一体に支持してカートリッジ化 し、装置本体のレール12等の案内手段を用いて装置本 体に着脱可能なプロセスカートリッジ11とすることが できる。また、画像露光光4は、電子写真装置が複写機 やプリンターである場合には、原稿からの反射光や透過 光を用いる、あるいは、センサーで原稿を読み取り、信 号化し、この信号に従って行われるレーザービームの走 査、LEDアレイの駆動及び液晶シャッターアレイの駆 動等により照射される光である。

### [0040]

い水洗、乾燥した。

### 【実施例】 実施例1

 $30\phi$ 、254mmのアルミニウムシリンダーに平均膜 厚 $10\mu$ mの陽極酸化被膜を形成した後、封孔処理を行

【0041】次に、 $CuK\alpha$ 特性 X線回折における回折角( $2\theta\pm0$ .  $2^\circ$ )9.  $5^\circ$ 、24.  $1^\circ$  及び27.  $3^\circ$  に強いピークを有するオキシチタニウムフタロシアニン10部にnープロパノール200部を加え粉砕、微粒化分散処理を行った。次いで、ポリビニルブチラール(商品名デンカブチラール#-6000、電気化学工業(株)製)を5部含む10%n-プロパノール溶液と混合し、電荷発生層用塗工液を調製した。この塗工液を設定した。電荷発生層用塗工液を調製した。この塗工液を前記アルミニウムシリンダー上に浸漬コーティング法で塗布、乾燥し、膜厚0.  $2\mu$  の電荷発生層を形成した。【0042】次に、下記構造式(1)で示される化合物 20重量部と下記構造式(2)で示される化合物 20

9

量部、下記構造式(3)で示される化合物1.7重量部及び下記構造式(4)(繰り返し構造単位のモル比率 p/q=1/1,粘度平均分子量31000)で示されるポリカーボネート樹脂100重量部を1,4ージオキサン1000重量部に溶解させ、電荷輸送層用塗工液を調製した。塗工液を前記電荷発生層上に浸漬コーティング法で塗布、乾燥し、膜厚20μmの電荷輸送層を形成した。

【0043】構造式(1) 【化1】

10

構造式 (2)

構造式 (3)

【化3】

構造式 (4) 【化4】

$$\begin{array}{c|c} & CH_{3} & CH_{3} & CH_{3} \\ \hline \begin{pmatrix} CH_{3} & CH_{3} & CH_{3} \\ CH_{3} & CH_{3} \\ CH_{3} & CH_{3} & CH_{3} \\ CH_{3}$$

【0044】次に表面保護層用塗工液を下記の手順により調製した。平均粒径0.02μmのアンチモン含有酸化スズ微粒子(商品名T-1、三菱マテリアル(株)製)100重量部、(3,3,3-トリフルオロプロピル)トリメトキシシラン(信越化学(株)製)30重量部、95%エタノール5%水溶液300重量部をミリン

グ装置で1時間ミリング処理した溶液をろ過しエタノールで洗浄後、乾燥し、120℃1時間の加熱処理をすることにより、微粒子の表面処理を行った。

【0045】次に結着樹脂として下記構造式 (5) で示されるアクリルモノマーを25部、構造式 (5)

[化5]

$$H_2C=CH-CO-O-CH_2-C-CH_2$$
 $CH_3$ 
 $O-CH_2$ 
 $C_2H_5$ 
 $CH_3$ 
 $O-CH_2$ 
 $CH_2-O-CO-CH=CH_2$ 

光重合開始剤としての2-メチルチオキサントン0.5 重量部、前記表面処理を行ったアンチモン含有酸化スズ 粒子35重量部及びエタノール300重量部を混合して サンドミル装置で96時間分散した分散液に四フッ化エ チレン樹脂粒子(商品名ルブロンL-2、ダイキン工業 (株) 製) 25重量部を混合してサンドミル装置で8時間分散することにより表面保護層用塗工液を調製した。 この塗工液を前記電荷輸送層上に浸漬コーティング法で 塗布して成膜し、乾燥後高圧水銀灯にて800mW/c m²の光強度で15秒間紫外線照射して、膜厚3μmの 保護層を形成し、電子写真感光体を作成した。

【0046】作成した電子写真感光体を23.5℃、52%RH下で一晩放置後、レーザービームプリンター (商品名LBP-EX、キヤノン(株)製)に装着し、 残留電位を測定した。測定は、現像器、クリーナーを外 したカートリッジを用意し、暗部電位が-700Vにな るように帯電設定を行い、明部電位が-150Vになる ようにレーザー光量を調整して、明部電位を5枚プリン ト相当流し、5枚目の電位をV1とし、その後レーザーを照射したまま一次帯電を切り、5回転目の電位を残留電位とした。

【0047】次に10000枚通紙耐久を行い、上記と同様の方法で耐久直後の残留電位V1を測定した。

【0048】また、上記耐久前後での画像評価も行った。評価画像は5mm×5mmの塗りつぶしの四角形を縦横1cmの間隔で画像上に均一になるように電子写真感光体の一周分形成した後、1ドット1スペースのドット密度の画像を形成したものをサンプリングした。そしてこの画像の1ドット1スペースのドット密度の画像の部分が均一であるかどうか、即ち、前のプロセスで5mm×5mmの塗りつぶしの四角形の潜像を形成された部分の白抜け(ゴースト現象)の有無で判断した。評価結果を表1に示す。ただし、表中のゴースト結果において、〇はゴースト無し、×はゴースト有りを表わす。

### 【0049】実施例2

電荷発生物質としてCuKa特性X線回折における回折

角( $2\theta\pm0$ .  $2^\circ$ )9.  $3^\circ$ 、10.  $6^\circ$ 、13.  $2^\circ$ 、15.  $1^\circ$ 、15.  $7^\circ$ 、16.  $1^\circ$ 、20.  $8^\circ$ 、23.  $3^\circ$ 、26.  $3^\circ$  及び27.  $1^\circ$  に強いピークを有するオキシチタニウムフタロシアニンを用いた他は、実施例1と同様にして、電荷発生層までを形成した。

【0050】次に、構造式(4)で示されるポリカーボネート樹脂を下記構造式(6)で示されるポリカーボネート樹脂に代えた他は、実施例1と同様にして電荷輸送層用塗工液を調製し、塗工液を前記電荷発生層上に浸漬コーティング法で塗布、乾燥し、膜厚20μmの電荷輸送層を形成した。

### 構造式(6)

【化6】

【0051】次に、実施例1と同様にして表面保護層を 形成し、電子写真感光体を作成し、同様に評価を行っ た。結果を表1に示す。

### 【0052】 実施例3

実施例1において、電荷輸送層用塗工液の調製に用いた 構造式(4)で示されるポリカーボネート樹脂を構造式 (6)で示されるポリカーボネート樹脂に代えた他は、 実施例1と同様にして電子写真感光体を作成し、評価を 行った。結果を表1に示す。

### 【0053】実施例4

実施例2において、電荷輸送層用塗工液の調製に用いた 構造式(6)で示されるポリカーボネート樹脂を構造式 (4)で示されるポリカーボネート樹脂に代えた他は、 実施例2と同様にして電子写真感光体を作成し、評価を 行った。結果を表1に示す。

### 【0054】実施例5

実施例1において、電荷輸送層用塗工液の調製に用いた 構造式(4)で示されるポリカーボネート樹脂を下記構 造式(7)で示されるポリカーボネート樹脂に代えた他 は、実施例1と同様にして電子写真感光体を作成し、評 価を行った。結果を表1に示す。

### 構造式 (7)

## 【化7】

## 【0055】 実施例6

実施例2において、電荷輸送層用塗工液の調製に用いた

12

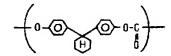
構造式(6)で示されるポリカーボネート樹脂を下記構造式(7)で示されるポリカーボネート樹脂に代えた他は、実施例2と同様にして電子写真感光体を作成し、評価を行った。結果を表1に示す。

#### 【0056】実施例7

実施例1において、電荷輸送層用塗工液の調製に用いた 構造式(4)で示されるポリカーボネート樹脂を下記構 造式(8)で示されるポリカーボネート樹脂に代えた他 は、実施例1と同様にして電子写真感光体を作成し、評 価を行った。結果を表1に示す。

#### 構造式(8)

#### - 【化8】



#### 【0057】実施例8

実施例2において、電荷輸送層用塗工液の調製に用いた構造式(6)で示されるポリカーボネート樹脂を下記構造式(8)で示されるポリカーボネート樹脂に代えた他は、実施例1と同様にして電子写真感光体を作成し、評価を行った。結果を表1に示す。

### 【0058】比較例1

電荷発生物質として $CuK\alpha$ 特性X線回折における回折角( $2\theta\pm0.2^\circ$ )が $7.6^\circ$ 、 $10.2^\circ$ 、 $22.5^\circ$ 、 $25.3^\circ$  及び $28.6^\circ$  に強いピークを有するオキシチタニウムフタロシアニンを用いた他は、実施例1と同様にして電子写真感光体を作成し、評価を行った。結果を表1に示す。

#### 【0059】比較例2

電荷発生物質として $CuK\alpha$ 特性X線回折における回折角( $2\theta\pm0$ .  $2^\circ$ )が7.  $6^\circ$ 、10.  $2^\circ$ 、22.  $5^\circ$ 、25.  $3^\circ$  及び28.  $6^\circ$  に強いピークを有するオキシチタニウムフタロシアニンを用いた他は、実施例2と同様にして電子写真感光体を作成し、評価を行った。結果を表1に示す。

## 【0060】比較例3

電荷発生物質として $CuK\alpha$ 特性X線回折における回折角( $2\theta\pm0.2^\circ$ )が $7.1^\circ$ 、 $10.4^\circ$ 、 $24.8^\circ$ 及び $27.4^\circ$ に強いピークを有するオキシチタニウムフタロシアニンを用いた他は、実施例1と同様にして電子写真感光体を作成し、評価を行った。結果を表1に示す。

# 【0061】比較例4

電荷発生物質としてX型無金属フタロシアニンを用いた 他は、実施例2と同様にして電子写真感光体を作成し、 評価を行った。結果を表1に示す。

### [0062]

#### 【表1】

	電 位 特 性					画像特性		
	初期 (- V)			1 万枚後 (- V)			ゴースト	
	V d	V 1	V s 1	V di	V 1	Vsl	初期	1万枚後
<b>実実実施施施施施施施施施施施施施施施施施施施施施施施施</b> 施施施施施施施施施施	7 0 0 7 0 0 7 0 0 7 0 0 7 0 0 7 0 0 7 0 0	1 5 0 1 5 0 1 5 0 1 5 0 1 5 0 1 5 0 1 5 0	5 0 6 5 6 0 7 0 5 0 6 5 6 5	705 700 700 700 695 705 695 695	1 5 0 1 5 0 1 5 5 1 5 5 1 5 6 1 5 0 1 5 0 1 5 5	55 70 60 70 65 55 70	00000000	00000000
比較例 1 比較例 2 比較例 3 比較例 4	7 0 0 7 0 0 7 0 0 7 0 0	1 5 0 1 5 0 1 5 0 1 5 0	8 0 8 5 9 5 1 1 5	6 9 5 7 0 5 7 0 5 7 1 0	1 9 0 1 8 5 2 3 0 2 2 0	1 2 0 1 1 5 1 9 5 1 7 0	00××	× × ×

### [0063]

【発明の効果】本発明の電子写真感光体は、感光層に特定のオキシチタニウムフタロシアニンを含有することに 20 より、高湿下においてもボケ、流れがなく、高精細な画像が得られ、耐摩耗性の低下や残留電位増大によるトナー被り等の画像欠陥がなく、また繰り返し使用時の残留電位の蓄積が低減された、高耐久、かつ、初期から繰り返し使用後までゴースト等の画像欠陥が生じず、高品位を保つことができるという顕著な効果を奏する。また、該電子写真感光体はカートリッジ及び電子写真装置に装着して同様に優れた効果を奏する。

### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に用いられるオキシチタニウムフタロシ 30 アニンの $CuK\alpha$ 特性X線回折図。

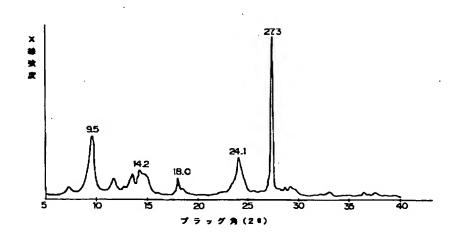
【図2】本発明に用いられるオキシチタニウムフタロシアニンのCuKα特性X線回折図。

【図3】本発明の電子写真感光体を有するプロセスカートリッジを有する電子写真装置の概略構成を示す図。 【符号の説明】

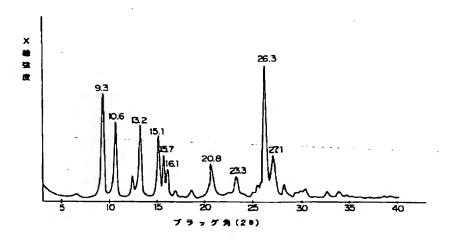
# 1 本発明の電子写真感光体

- 2 軸
- 3 一次帯電手段
- 4 画像露光光
- 5 現像手段
- 6 転写手段
- 7 転写材
- 8 像定着手段
- 9 クリーニング手段
- 10 前露光光
- 11 プロセスカートリッジ
- 12 レール

【図1】



[図2]



【図3】

